

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03098049  
PUBLICATION DATE : 23-04-91

APPLICATION DATE : 11-09-89  
APPLICATION NUMBER : 01235291

APPLICANT : KONICA CORP;

INVENTOR : MASUKAWA TOYOAKI;

INT.CL. : G03C 7/34

TITLE : SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To improve the image preservable property, such as light resistance, heat resistance and moisture resistance, of formed cyan dyestuffs by incorporating a phenolic cyan coupler having specific groups into at least one layer of silver halide emulsion layers.

CONSTITUTION: The phenolic cyan coupler having a -NHCO-A group in the 2nd position and a -NHCOR<sup>2</sup>-SO<sub>2</sub>-R<sup>1</sup> group in the 5th position is incorporated into at least any one layer of the silver halide emulsion layers. A denotes an alkyl group or cycloalkyl group; R<sup>1</sup> denotes an alkyl group, cycloalkyl group, aryl group or heterocyclic group; R<sup>2</sup> denotes an alkylene group. The cyan image having good color developability and high density, is obtd. in this way and the fastness of the developed dyestuffs, i.e., the light resistance, heat resistance and moisture resistance, etc., and the preservable stability are improved in this way.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-98049

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月23日

G 03 C 7/34

7915-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑰ 特 願 平1-235291

⑱ 出 願 平1(1989)9月11日

⑲ 発 明 者 中 山 憲 卓 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑲ 発 明 者 増 川 豊 明 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 高 月 亨

明 細 書

1 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

2 特許請求の範囲

1. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくともいずれか1層に、2位に-NHCO-A基を有し、5位に-NHCO-R<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>-R<sup>2</sup>基を有するフェノール系シアンカブラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

但し、Aはアルキル基、またはシクロアルキル基を、R<sup>1</sup>はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または複素環基を、R<sup>2</sup>はアルキレン基を表す。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に、2, 5-ジアシルアミノフェノール型シアンカブラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光

材料に関する。

(先行技術とその問題点)

従来より、例えば減色法カラー写真に使用されるシアンカブラーとしては、フェノール性あるいはナフトール性水酸基を有する化合物が知られている。

カブラーに要求される基本的性質としては、単に色素を形成するだけでなく、分散安定性、発色性、形成される色素の光、熱、湿気等に対する保存性、分光吸収特性等が良好であることが要求されているが、とりわけ、シアンカブラーにおいては、発色性、ならびに耐熱性、耐湿性及び耐光性といった画像保存性の改良が必要とされている。

従来知られているシアンカブラーとしては、次のような化合物が挙げられる。即ち、米国特許第2,801,171号明細書には、6-( $\alpha$ -(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブタンアミド)-2, 4-ジクロロ-3-メチルフェノールカブラーが報告されている。このカブラーは発色性、耐光性は良好であるが、耐熱性が劣っている。特

### 特開平3-98049(2)

開昭50-112038号公報には、フェノールの2位及び5位がアシルアミノ基で置換され、かつ、2位のアシルアミノ基が、フッ素原子で置換されたアルキル基で置換されているシアンカブラーが報告されている。このカブラーは、耐熱性が良好であり、酸化力の弱い漂白液あるいは疲労した漂白液で処理した場合の濃度低下が少ないなどの特長を有しているが、耐光性に劣り、発色性もやや劣る。更には、特開昭53-109630号公報に記載されたシアンカブラーは、フェノール性シアンカブラーの2位及び5位がアシルアミノ基で置換され、かつ5位のアシルアミノ基の末端がスルホンアミド基またはスルファモイル基で置換されたフェノール性シアンカブラーであり、前述のアルキル置換アシルアミノ基を有するフェノール性シアンカブラーの特長を更に高めたものであるが、発色性、耐光性の点で未だ不十分なものであった。

米国特許第4,304,844号明細書には2位または5位の末端がアルキルスルホニル基で置換された2, 5-ジアシルアミノフェノール型シアンカブ

ラーが、また、特開昭59-111645号には、2位にアリールカルボニルアミノ基を、5位に分岐アルキル部分を含むアルキルスルホニルアルカンアミド基を有するシアンカブラーが記載されているが、これらの具体的化合物として記載されたシアンカブラーは、発色性、耐光性が不十分であった。

#### 〔発明の目的〕

本発明の第1の目的は、発色性に優れたシアンカブラーを含有し、従って形成されるシアン色素画像濃度が高く、形成されるシアン色素画像の耐光性、耐熱性及び耐湿性等の画像保存性がバランス良く改良されたシアンカブラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、発色現象処理後の漂白過程で、酸化力の弱い漂白液あるいは疲労した漂白液で処理したときにも発色色素の濃度低下の少ないシアンカブラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等は、支持体上に少なくとも1層のハ

ロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくともいずれか1層に、2位に $-NHCO-A$ 基を有し、5位に $-NHCO-R^2-SO_2-R^1$ 基を有するフェノール系シアンカブラー（以下適宜、「本発明のカブラー」または「本発明のシアンカブラー」などと略称することもある）を含有させることにより、上記目的が達成されることを見出した。

式中、Aはアルキル基またはシクロアルキル基を、 $R^1$ はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または複素環基を、 $R^2$ はアルキレン基を表す。

$R^1$ で表されるアルキル基としては、例えばメチル、プロピル、 $\iota$ -アミル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、1-メチル-ヘプタデシル等の直鎖または分岐の各基が挙げられ、好ましくは炭素数1~24のものである。

$R^1$ で表されるシクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。

$R^2$ で表されるアルキル基、シクロアルキル基は、

置換基を有するものを含み、置換基としては例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アリール基（例えばトリル基等）、アルコキシカルボニル基（例えばヘキサデシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えばトリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基）、アルキルスルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド基等）、アシルアミノ基（例えばアセトアミド基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、ベンジルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基等）、スルホニル基（メタンスルホニル基等）等が挙げられる。

$R^1$ で表されるアリール基は、例えばフェニル基、ナフチル基等であり、好ましくはフェニル基である。 $R^2$ で表されるアリール基は、置換基を有するものを含み、置換基としては、例えばハロゲン原子（例えば塩素、臭素等）、ヒドロキシル、ニトロ、シアノ、カルボキシル、アルキル基（例えば、メチル、エチル、 $\iota$ -ブチル、 $\iota$ -アミル、ドデシル、オクタデシル等の直鎖または分岐のアルキ

特開平 3-98049 (3)

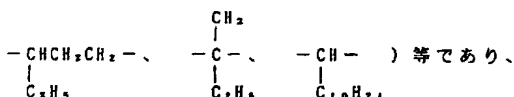
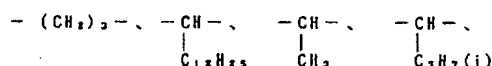
ル基)、アルコキシ基(例えばメトキシ、ブトキシ、ドデシルオキシ等の各基)、アルキルカルボニルアミノ基(例えばウンデシルカルボニルアミノ基等)、アリールカルボニルアミノ基(例えばベンゾイルアミノ基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばドデシルスルホンアミド基等)、アリールスルホンアミド基(例えばベンゼンスルホンアミド基等)、アルキルアミノスルホンアミド基(例えばジメチルアミノスルホンアミド基等)、アリールアミノスルホンアミド基(例えばアニリンスルホンアミド基等)、アルキルカルバモイル基(例えばヘキサデシルカルバモイル基等)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基等)、スルホニル基(例えばメチルスルホニル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)等が挙げられる。

R<sup>1</sup>で表される複素環基は、好ましくは、5員または6員の複素環基であり、例えば、5員環基と

してはチエニル基、ピロリル基、フリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、スクシンイミド基、トリアゾリル基、テトラゾリル基等、6員環基としてはピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チアジアジニル基、ジチアジニル基等が挙げられる。これらの複素環基は更に他の環(例えばベンゼン環)と縮合環を形成したものを含み、このような基としては例えば、アリニル基、インダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、キノリル基、ベンゾチアゾリル基、インドリル基、フタルイミド基等を挙げることができる。

これらの複素環基は置換基を有するものを含み、置換基としてはR<sub>1</sub>がアルキル基またはアリール基であるときの置換基等と同じ置換基を挙げることができる。

R<sup>2</sup>で表されるアルキレン基は好ましくは炭素数1~24のアルキレン基(例えば-CH<sub>2</sub>-、



置換基を有するものを含む。

この置換基としては、具体的にはハロゲン原子、シクロアルキル、アリール、複素環、スルホニル、スルフィニル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、カルボキシル、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ニトロ、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アシルアミノ、アミノ、スルホンアミド、イミド、スルホ、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ等の各基が挙げられる。

これらのR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>の組合わせで好ましいものは、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>の炭素数の和が8~30の場合であり、更に好ましくは、R<sup>1</sup>が炭素数12~18のアルキル基であり、R<sup>2</sup>が炭素数2~10の分岐アルキレン基で

ある場合であり、特にR<sup>2</sup>が-CHR-(Rは炭素数1~9のアルキル基)の場合である。

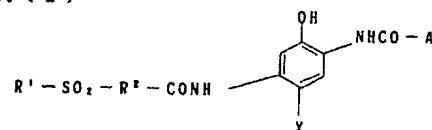
Aで表されるアルキル基としては例えば、メチル、プロピル、ブチル、1-ブチル、1-アミル、オクチル、ドデシル、1-メチル-ヘプタデシル等の直鎖または分岐の各基が挙げられ、好ましくは炭素数1~24のものである。

またAで表されるアルキル基としては置換基を有するアルキル基が好ましく、例えばフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を有するアルキル基(例えばトリクロロメチル基、ジクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロブチル基等)、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、シクロアルキルスルホンアミド基、アルコキシ(例えばメトキシ、ドデシルオキシ等の炭素数1~24のもの)等を有するアルキル基、アリールオキシ基を

特開平3-98049(4)

本発明のカプラーの中でも、好ましいのは、下記一般式(Ⅱ)で示されるものである。

一般式(Ⅱ)



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A$ は前述のものと同義であり、同じものが例示できる。

$X$ は水素原子または芳香族第1級アミン発色現像主薬酸体とのカップリング反応により離脱し得る基を表す。 $X$ の具体例としては水素原子、ハロゲン原子、(例えばフッ素、塩素、臭素原子等)、アミノ基(例えばアミノ、アシルアミノ、ジアシルアミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ基等)、アゾ基、アリールオキシ基(例えば $p$ -メトキシフェノキシ、 $p$ -ブタンスルホンアミドフェノキシ、 $p$ -カルボキシフェノキシ基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ、2-メトキシエトキシ基等)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ、 $p$

有するアルキル基(例えば、2,4-ジ- $t$ -ブチルフェノキシメチル基、3-ペンタデシルフェノキシプロピル基等)、 $R^1-SO_2-R^2$  ( $R^1$ 、 $R^2$ は前述のものと同義)等が挙げられる。

これらアルキル基の中でも特に好ましいのは、ハロゲン置換アルキル基(例えばペンタフルオロエチル、パーフルオロプロピル等)である。

$A$ で表されるシクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられ、それぞれ、置換基を有するものを含む。

以下余白

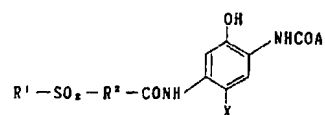
-カルボキシフェニルチオ基等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、2-ヒドロキシエチルチオ基等)、複素環チオ基(例えば1-エチルテトラゾール-5-チオイル、2-ピリジルチオ基等)、複素環基(例えば1-ピラゾリル、1-イミダゾリル、2,5-ピラゾリンジオン-1-イル基等)、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

次に、本発明のシアンカプラーの好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

カプラーの具体例は、一般式(Ⅱ)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $A$ 、 $X$ を特定することによって示した。

以下余白

特開平 3-98049 (5)



カブラーNo.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	X
1	C <sub>10</sub> H <sub>33</sub> -	-CH-   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> F <sub>7</sub>	-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
2	C <sub>10</sub> H <sub>33</sub> -	-CH-   C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> (i)	-C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	-Cl
3	C <sub>10</sub> H <sub>33</sub> -	-CH-   C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub>
4	CH <sub>3</sub> -	-CH-   C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{CHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_9 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_{17}(t) \end{array}$	-Cl

カブラーNo.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	X
5	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> CH-   COOCH <sub>3</sub>	-CH-   CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_{11}(t) \\   \\ -\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_5\text{H}_{11}(t) \\   \\ \text{C}_5\text{H}_7(i) \end{array}$	-OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>
6	H <sub>33</sub> C <sub>18</sub> SO <sub>2</sub> NH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-CH-   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CHSO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>23</sub>   C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
7	NHSO <sub>2</sub> C <sub>10</sub> H <sub>23</sub>   C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-CH-   C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> (i)	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> (t)
8	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> -	-CH-   C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	$\begin{array}{c} -\text{CHSO}_2\text{CHC}_8\text{H}_{17} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{C}_5\text{H}_7(i) \qquad \text{COOCH}_3 \end{array}$	-H
9	H <sub>33</sub> C <sub>18</sub> CH-   CH <sub>3</sub>	-CH-   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -SO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OH

特開平 3-98049 (6)

カブラーNo.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	X
10		$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{11} \text{ (t)} \\   \\ \text{—CHO—C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_{11} \text{ (t)} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	
11		$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{COOC}_6\text{H}_{13} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—C—C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
12	$\text{H}_{22}\text{C}_{18}\text{SO}_2\text{O—C}_6\text{H}_4\text{—}$	$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—CH—O—C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
13	$\text{H}_{22}\text{C}_{18}\text{SO}_2\text{O—C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{—}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH—} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{—CH(C}_2\text{H}_5\text{)}_2$	$\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{—}$

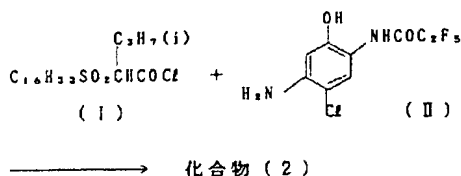
カブラーNo.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	A	X
14	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{—}$	$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{CH}_2\text{C—CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{—N=N—C}_6\text{H}_4\text{—COCH}_3$
15	$\text{H}_{22}\text{C}_{18}\text{O—C}_6\text{H}_4\text{—}$	$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_7 \text{ (i)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{—CH—CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	$\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—OC}_2\text{H}_5$
16	$\text{COOC}_{18}\text{H}_{33}\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$	$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad   \\ \text{—C—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C—} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	$\text{—S—C}_6\text{H}_4\text{—N=N—N=N—C}_6\text{H}_5$
17		$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{COOC}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C—CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—OC}_2\text{H}_5$
18	$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{—}$	$\begin{array}{c} \text{—CH—} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{—Cl}$



次に本発明のシアンカプラーの具体的合成例を示す。

(合成例)

化合物例(2)の合成



3.05 g の化合物(II)を酢酸エチル100mlに溶解し、N,N-ジメチルアニリン1.5gを加え、更に4.50 g の化合物(I)を加えて、室温で2時間反応した。反応液を水洗後、硫酸マグネシウムで脱水し、減圧下で溶媒を留去した。シリカゲルカラムで精製し(展開溶媒は酢酸エチル:ヘキサン=1:1)、4.35 g の例示カプラー(2)を得た。

構造はMass及びNMRスペクトルにより同定した。

て乳化分散した後、目的とする親水性コロイド層中に添加すればよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーのネガ、ポジおよびリバーサルフィルム、ならびにカラー印画紙などに適用することができるが、とりわけ直接鑑賞用に供されるカラー印画紙に適用した場合に本発明の効果が有効に発揮される。

このカラー印画紙を初めとする本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、一般的構成として、減色法色再現を行うために写真用カラーカプラーとして、マゼンタ、カプラー、及び少なくとも本発明のカプラーを含むシアンカプラー、およびイエローカプラーをそれぞれ含有する、緑感性、赤感性および青感性の乳剤層を有し、更に非感光性層が支持体上に適宜の層数および層順で積層した構造を有しているが、該層数および層順は重点性能、使用目的によって適宜変更してもよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭

## 特開平3-98049(7)

中間体(I)は、特開昭63-161451に記載の方法に準じて合成し、中間体(II)は特開昭59-111645号公報の記載に準じた方法で合成した。

本発明のカプラーは通常ハロゲン化銀1モル当たり $2 \times 10^{-2}$ ~ $8 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-2}$ ~ $5 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

本発明のカプラーは2種以上を組み合わせて用いることができ、また他の種類のシアンカプラーと併用することもできる。

本発明のカプラーは、固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴乳化分散法等、種々の方法を用いてハロゲン化銀乳剤へ添加することができる。例えば水中油滴乳化分散法を用いる場合は、カプラー等の疎水性添加物を、通常、トリクレジルホスフェート、ジブチルフタレート等の沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に、必要に応じ酢酸エチル、プロピオン酸ブチル等の低沸点及び/または水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用い

化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀および塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金属増感法などにより化学増感されてよい。また、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて所望の波長域に光学増感できる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、色カブリ防止剤、硬膜剤、可塑剤、ポリマーラテックス、紫外線吸収剤、ホルマリンスカベンジャー、媒染剤、現像促進剤、現像遅延剤、蛍光増白剤、マット剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤等を任意に用いることができる。

本発明においては、当業界で用いられる任意の処理を行うことができ、例えば発色現像処理、漂白、定着あるいは漂白定着、安定、水洗、停止等の処理を行うことができる。

(実施例)

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発

明の実施の態様はこれらに限定されない。

# 実施例 - 1

(ハロゲン化銀乳剤の調製)

中性法、同時混合法により、表 - 1 に示す 3 種類のハロゲン化銀乳剤を調製した。

以下余白

表 - 1

乳 剤 No	A g C l %	A g B r %	平均 粒径 $\mu$ m	化学増感剤	分光増感色素
E m - 1	99.5	0.5	0.67	チオ硫酸 ナトリウム * 1 塩化金酸 * 2	S D - 1 * 3
E m - 2	99.5	0.5	0.46		S D - 2 * 4
E m - 3	99.5	0.5	0.43		S D - 3 * 5
E m - 4	10	90	0.67	チオ硫酸 ナトリウム * 1	S D - 1 * 3
E m - 5	30	70	0.46		S D - 2 * 4
E m - 6	30	70	0.43		S D - 3 * 5

\* 1 ハロゲン化銀 1 モル当たり 2 mg 添加

\* 2 ハロゲン化銀 1 モル当たり  $5 \times 10^{-3}$  モル添加

\* 3 ハロゲン化銀 1 モル当たり 0.9 ミリモル添加

\* 4 ハロゲン化銀 1 モル当たり 0.7 ミリモル添加

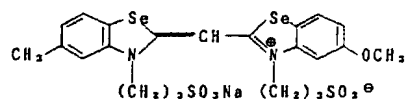
\* 5 ハロゲン化銀 1 モル当たり 0.2 ミリモル添加

それぞれのハロゲン化銀乳剤は化学増感終了後に乳剤安定剤として、下記に示すSTB-1をハロゲン化銀1モル当たり、 $5 \times 10^{-3}$ モル添加した。

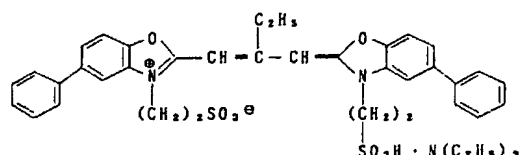
以下余白

# 特開平3-98049(9)

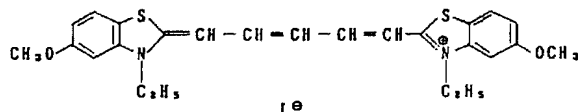
(SD-1)



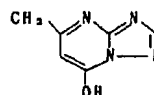
(SD-2)



(SD-3)



(STB-1)



(ハロゲン化銀カラー写真感光材料試料の作製)  
次いで以下の層1〜7を、両面をポリエチレンで被覆した紙支持体上に順次塗設(同時塗布)し、ハロゲン化銀カラー写真感光材料1〜10を作製した。(なお、以下の実施例において、添加量は感光材料1㎡当たりの量で示す。)

層1…ゼラチン(1.2g)と、0.29g(銀換算、以下同じ)の青感光性ハロゲン化銀乳剤(Em-1)と、0.75gの下記のイエローカブラー(Y-1)、0.3gの光安定剤ST-1及び0.015gの2,5-ジオクチルヒドロキノン(HQ-1)を溶解した0.3gのジニルフタレート(DNP)とを含有している層。

層2…ゼラチン(0.9g)と、0.04gのHQ-1を溶解した0.2gのジオクチルフタレート(DOP)とを含有している層。

層3…ゼラチン(1.4g)と、0.2gの緑感光性ハロゲン化銀乳剤(Em-2)と、0.5gのマゼンタカブラー(M-1)、0.25gの光安定剤(ST-2)及び0.01gのHQ-1を溶解した

0.3gのDOPと、6mgの下記フィルター染料(AI-1)とを含有している層。

層4…ゼラチン(1.2g)と、0.6gの下記紫外線吸収剤(UV-1)及び0.05gのHQ-1を溶解した0.3gのDNPとを含有している層。

層5…ゼラチン(1.4g)と、0.20g赤感光性ハロゲン化銀乳剤(Em-3)と、0.9ミリモルの表-2に示すシアンカブラー、0.01gのHQ-1を溶解した0.3gのDOPとを含有している層。

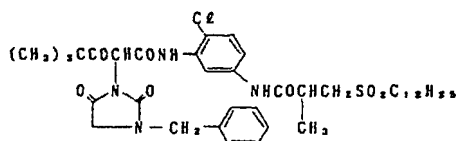
層6…ゼラチン(1.1g)と、0.2gのUV-1を溶解した0.2gのDOPと、5mgの下記フィルター染料(AI-2)とを含有している層。

層7…ゼラチン(1.0g)と、0.05gの2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシトリアジンナトリウムとを含有している層。

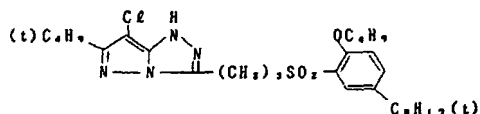
以下余白

特開平 3-98049 (10)

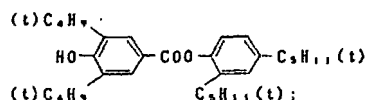
(Y-1)



(M-1)



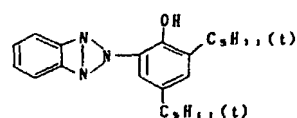
(ST-1)



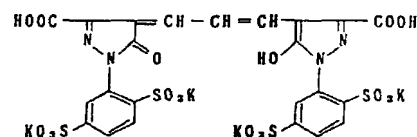
(ST-2)



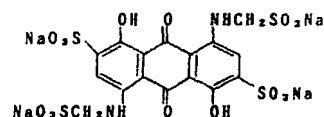
(UV-1)



(A1-1)



(A1-2)



得られた試料を感光計（コニカ株式会社製 K S - 7 型）を使用して赤色光によりウェッジ露光し、以下の処理工程に従って発色現像処理した後、光学濃度計（コニカ株式会社製 P D A - 65 型）を用いて赤感光性乳剤層のカブリ（F）及び最高濃度（Dmax）を測定した。

試料を更にキセノンフェードメーター中で 280 時間光照射することにより、耐光劣化試験を行い、またウェッジ露光、発色現像済の同様の試料を暗所 77℃（耐熱性試験）、及び暗所 60℃、80%RH（相対湿度）（耐湿性試験）の各条件下に 3 週間保存する強制劣化試験を行い、初濃度（赤濃度）1.0 の点での残存濃度により色素の堅牢性をテストした。これらの結果を合わせて示す。結果は順に、表 2 の「光堅牢性」「耐熱性」「耐湿性」の欄に示す。

（処理工程）

	温 度	時 間
発色現像	34.7±0.3℃	45 秒
漂白定着	34.7±0.5℃	45 秒
安定化	30～34℃	90 秒
乾 燥	60～80℃	60 秒

（発色現像液）

純水	800ml
トリエタノールアミン	8 g
N, N-ジエチルヒドロキシルアミン	5 g
塩化カリウム	2 g
N-エチル-N-β-メタンスルホンアミド	
エチル-3-メチル-4-アミノアニリン	
硫酸塩	5 g
テトラボリ燐酸ナトリウム	2 g
炭酸カリウム	30 g
亜硫酸カリウム	0.2 g
蛍光増白剤（4, 4'-ジアミノスチル	
ベンジスルホン酸誘導体）	1 g
純水を加えて全量を 1 ℓ とし、pH10.2 に調整	

する。

(漂白定着液)

エチレンジアミン四酢酸第 2 鉄

アンモニウム 2 水塩 60 g

エチレンジアミン四酢酸 3 g

チオ硫酸アンモニウム (70% 溶液) 100 ml

亜硫酸アンモニウム (40% 溶液) 27.5 ml

水を加えて全量を 1 l とし、炭酸カリウムまたは氷酢酸で pH 5.7 に調整する。

(安定化液)

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン

-3-オン 1 g

1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-

ジホスホン酸 2 g

水を加えて 1 l とし、硫酸または水酸化カリウムにて pH を 7.0 に調整する。

表 - 2

試料 No. (本発明・ 比較の別)	カプラー *	F	D <sub>max</sub>	光堅牢性 (%)	耐熱性 (%) 77℃	耐湿性 (%) 60℃ 80%RH
1 (比較)	(A)	0.03	2.42	91	55	67
2 (比較)	(B)	0.03	2.38	50	87	86
3 (比較)	(C)	0.02	2.25	64	86	88
4 (比較)	(D)	0.03	2.30	63	88	87
5 (比較)	(E)	0.03	2.46	68	88	88
6 (本発明)	1	0.02	2.56	93	92	95
7 (本発明)	2	0.02	2.40	94	93	96
8 (本発明)	3	0.03	2.45	90	88	90
9 (本発明)	6	0.02	2.50	90	90	93
10 (本発明)	17	0.03	2.48	87	89	91

\* 本発明のカプラーは前掲の例示 No で表示。



特開平 3-98049 (13)

ポリエチレングリコール  
 (平均重合度 400) 3.0 ml  
 水を加えて 1 l とし、水酸化ナトリウムで pH  
 10.0 に調整する。  
 (漂白定着液処方)  
 エチレンジアミン四酢酸鉄  
 ナトリウム塩 6.0 g  
 チオ硫酸アンモニウム 100 g  
 重亜硫酸ナトリウム 10 g  
 メタ重亜硫酸ナトリウム 3 g  
 水を加えて 1 l とし、アンモニア水で pH 7.0  
 に調整する。

以下余白

表 - 3

試料 No. (本発明・ 比較の別)	カプラー *	F	D <sub>max</sub>	光堅牢性 (%)	耐熱性 (%) 77℃	耐湿性 (%) 60℃ 80%RH
11 (比較)	[A]	0.03	2.58	92	56	66
12 (比較)	[B]	0.03	2.48	53	87	86
13 (比較)	[C]	0.02	2.36	65	87	87
14 (比較)	[D]	0.03	2.33	63	88	87
15 (比較)	[E]	0.03	2.49	67	87	88
16 (本発明)	1	0.02	2.63	94	92	94
17 (本発明)	2	0.02	2.58	94	93	96
18 (本発明)	3	0.03	2.53	91	90	91
19 (本発明)	6	0.03	2.60	90	92	93
20 (本発明)	17	0.03	2.58	89	91	90

\* 本発明のカプラーは前掲の例示 No. で表示。

表-3の結果からも明らかなように、乳剤及び処理条件を変更しても本発明の試料は赤感光性層で高い発色濃度が得られ、発色性に優れ、かつ耐光、耐熱、耐湿性もバランスよく改良され、総合的に優れるという実施例1と同様の結果が得られた。

〔発明の効果〕

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、本発明のシアノカブラーを用いることにより、発色性が良好で、濃度の高いシアノ画像が得られ、しかも該発色色素の堅牢性、すなわち耐光性、耐熱性及び耐湿性等に優れており、保存安定性が優れているという効果を有する。

特許出願人 コニカ株式会社  
代理人 弁理士 高 月 亨

特開平3-98049(14)

手 続 補 正 書 (自発)

平成2年 10 月 3 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示 平成1年特許願第235291号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

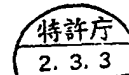
名称 (127)コニカ株式会社

4. 代理人

住所 〒102 東京都千代田区二番町11番9号  
ダイアパレス二番町506号

氏名 (8397) 弁理士 高 月 亨  
電話 03(221)1922  
FAX 03(221)1924

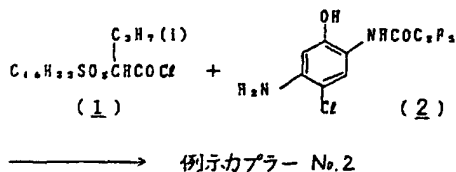
5. 補正の対象 明細書中、「発明の詳細な説明」の欄
6. 補正の内容 別紙のとおり



- (1) 明細書中、第12頁2行目及び3行目、第13頁13行目の「一般式(Ⅱ)」を「一般式(Ⅰ)」と補正する。
- (2) 同、第18頁3行目～同頁下から11行目を下記のとおりに補正する。

(合成例)

例示カブラー No.2の合成



- (5) 同、第19頁第1行目の「中間体(Ⅰ)」を「中間体(Ⅰ)」と補正する。
- (6) 同、第19頁第2行目の「中間体(Ⅱ)」を「中間体(Ⅱ)」と補正する。

以 上

- (3) 同、第18頁下から10行目の「化合物(Ⅱ)」を「化合物(Ⅱ)」と補正する。
- (4) 同、第18頁下から8行目の「化合物(Ⅰ)」を「化合物(Ⅰ)」と補正する。